

## 明細書

## 皮膚貼付用の粘着シート

## 技術分野

本発明は、医療分野で使用される皮膚貼付用の粘着シートに関する。

5

## 背景技術

サージカルテープや絆創膏、創傷治癒用のフィルムドレッシング材、あるいは心電図測定用の電極固定用ベース材等のように、医療分野では種々の形態で粘着シートが用いられている。従来の医療用粘着シートに用いられている粘着剤はアクリル系重合体からなるものが多い。アクリル系重合体は、有機溶剤等を用いて粘度を調節した後に、例えば支持体基材や剥離紙へ塗布されるのが一般的である。粘度調節のために使用した有機溶剤等は、塗布後に揮発により除去される。このとき、有機溶剤の除去が十分に行われず（乾燥不足）、有機溶剤が粘着剤中に残留してしまうことがある。絆創膏などといった粘着剤が人体に直接触れるような形態の粘着シートにおいて、乾燥不足が起こると、粘着剤中に残留した有機溶剤が皮膚から体内に吸収されて発疹等の炎症を引き起こすことがある。また乾燥工程において除去された有機溶剤は、環境汚染の原因となったり、作業者の健康・安全をおびやかすことが懸念される。

一方、従来の無溶剤型粘着テープの製造方法としては、ホットメルト粘着剤を加熱・混練・溶融して基材上に塗工するホットメルト法、エマルジョン粘着剤を基材に塗布して乾燥させるエマルジョン法、熱重合性モノマー液を加熱バレル中で加熱・混練・重合させながら基材上に押出し塗布する押出し重合法、光重合性モノマー液を基材に塗布後イナート雰囲気中で光照射して重合させる光重合法等が知られている。これらは作業性（光照射用の装置の導入、反応時間）、コストなどの観点から、また、皮膚への粘着性、刺激性や糊残りなどの粘着性能の観点から、未だ満足なものではなく、絆創膏等の医療用の粘着シートに好適に用いるものはなかった。

無溶剤型の粘着剤の一例として、オキシアルキレン系重合体を用いる粘着剤である、ウレタン架橋を用いた粘着剤が知られている（特開平7-310066号公報、特開2002-60456号公報）。前記粘着剤は、皮膚への粘着性、透湿性、吸

水性等に優れることが報告されている。しかし、その粘着剤は、ウレタン架橋を用いることによる硬化速度の調整の難しさや、未反応のイソシアネートが有する毒性といった懸念がある。

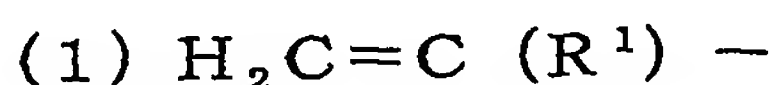
#### 発明の開示

- 5      本発明の目的は、有機溶剤を用いないで形成することができ、皮膚へ接着し易く、皮膚を刺激し難く、角質を損傷し難い、皮膚貼付用の粘着シートを提供することである。

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を行った結果、以下のような特徴を有する本発明を完成した。

- 10      [1] 支持体と、前記支持体に積層してなる粘着剤層とを有し、  
粘着剤層は、末端に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリエーテル系重合体(A)、分子中に1～10個のヒドロシル基を有する化合物(B)およびヒドロシル化触媒(C)を含有する粘着剤組成物を硬化してなるものである、皮膚貼付用の粘着シート。

- 15      [2] 重合体(A)が下記式(1)または(2)で表されるアルケニル基を有するポリエーテル系重合体であり、



(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子または1～10個の炭素原子を有する炭化水素基である)、

- 20      触媒(C)が強酸の共役塩基を配位子として含まない白金錯体である、[1]の粘着シート。

[3]  $\text{R}^1$ が水素原子またはメチル基である、[2]の粘着シート。

[4] 上記白金錯体が白金-ビニルシロキサン錯体である、[2]または[3]の粘着シート。

- 25      [5] 白金-ビニルシロキサン錯体が、白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体または白金-1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン錯体である、[4]の粘着シート。

〔6〕重合体（A）の主鎖がポリオキシプロピレン骨格を有する、〔1〕～〔5〕のいずれかの粘着シート。

〔7〕サイズ排除クロマトグラフィーで測定される重合体（A）のポリスチレン換算数平均分子量が3000～50000である、〔1〕～〔6〕のいずれかの粘着

5 シート。

〔8〕粘着剤層に占めるトルエン不溶成分の割合が10～50重量％である、〔1〕～〔7〕のいずれかの粘着シート。

〔9〕粘着剤層の厚み換算50 $\mu$ m、温度40℃、相対湿度30％の条件下で測定される透湿度が、800g/m<sup>2</sup>・24時間以上である、〔1〕～〔8〕のいずれか

10 の粘着シート。

#### 発明の詳細な説明

本発明の粘着シートは、支持体と粘着剤層とを有する。このうち、粘着剤層は、上記重合体（A）、化合物（B）および触媒（C）を含有する粘着剤組成物を硬化してなるものである。

15 重合体（A）は、末端に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリエーテル系重合体である。アルケニル基とは、ヒドロシリル化反応に対して活性のある炭素—炭素二重結合を含む基であれば特に制限されるものではない。アルケニル基としては、好ましくは2～20個、より好ましくは2～4個の炭素原子を有する脂肪族不飽和炭化水素基（例：ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテ

20 ニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等）、好ましくは3～20個、より好ましくは3～6個の炭素原子を有する環式不飽和炭化水素基（例：シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等）、メタクリル基等が挙げられる。

合成反応が容易に行える点から、好ましいアルケニル基には、以下の式（1）、

25 （2）で示される基が挙げられる。下記式において、R<sup>1</sup>は水素原子または1～10個の炭素原子を有する炭化水素基であり、好ましくは水素原子またはメチル基である。

（1）H<sub>2</sub>C=C（R<sup>1</sup>）—



重合体 (A) は、1 分子 (ポリマー) 中に平均して少なくとも 1 個、好ましくは 1 ～ 5 個、より好ましくは 1 ～ 3 個、さらに好ましくは 1 ～ 2 個のアルケニル基を有する。重合体 (A) 1 分子中のアルケニル基の数が平均して 1 個未満では硬化し  
5 難くなり、また 1 分子中に含まれるアルケニル基の数が多すぎると網目構造が密になるため、粘着特性が低下する傾向にある。

重合体 (A) の基本骨格たるポリエーテル系重合体の典型例としては、一般式 ( $-\text{R}^2-\text{O}-$ ) で表される繰り返し単位からなるポリオキシアルキレン系重合体が挙げられる。ここで、 $\text{R}^2$  は、2 価のアルキレン基である。入手し易さ、取り扱い易さ  
10 の点から、好ましい重合体 (A) の主鎖はポリオキシプロピレン骨格を有する。言い換えれば、好ましくは、上記  $\text{R}^2$  が、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$  である。ポリエーテル系重合体は、1 種類の繰り返し単位からなるものであっても、複数の繰り返し単位からなるものであってもよい。ポリエーテル系重合体は、直鎖状の重合体であつてもよいし、分岐を有する重合体であつてもよい。

15 重合体 (A) のアルケニル基以外の部分はすべてポリエーテル骨格からなることが好ましいが、それ以外の構造単位を含んでいてもよい。その場合、重合体 (A) に占めるポリエーテル骨格の総和は好ましくは 80 重量%以上であり、より好ましくは 90 重量%以上である。

室温で作業し易く、良好な粘着特性を示す点から、重合体 (A) の数平均分子量  
20 は、好ましくは 3000 ～ 50000 であり、より好ましくは 6000 ～ 50000 であり、特に好ましくは 10000 ～ 30000 である。数平均分子量が 3000 未満であると、得られる硬化物が脆くなる傾向があり、逆に、数平均分子量が 50000 を超えると、粘着剤組成物が高粘度になって取り扱い難くなる傾向にある。上記数平均分子量は、サイズ排除クロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換  
25 算数平均分子量である。

アルケニル基のポリエーテル系重合体への結合様式は特に限定はない。アルケニル基とポリエーテル系重合体との結合としては、直接結合、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ウレタン結合、ウレア結合等が例示される。



重合体（A）の製造方法は特に限定なく、例えば、ポリエーテル系重合体を得た後にアルケニル基を導入する方法が例示される。この場合、ポリエーテル系重合体は種々の公知の製造法を適用することができ、あるいは、市販のポリエーテル系重合体を用いてもよい。ポリエーテル系重合体にアルケニル基を導入する方法もまた公知であり、例えば、アルケニル基を有するモノマー（例：アリルグリシジルエーテル）とポリエーテル系重合体を合成するためのモノマーとを共重合させる方法や、官能基（例：水酸基、アルコキシド基）を所望の部分（主鎖の末端等）に予め導入しておいたポリエーテル系重合体に、当該官能基に対して反応性を有する官能基とアルケニル基とを両方有する化合物（例：アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、アクリル酸クロライド等）を反応させる方法等が挙げられる。

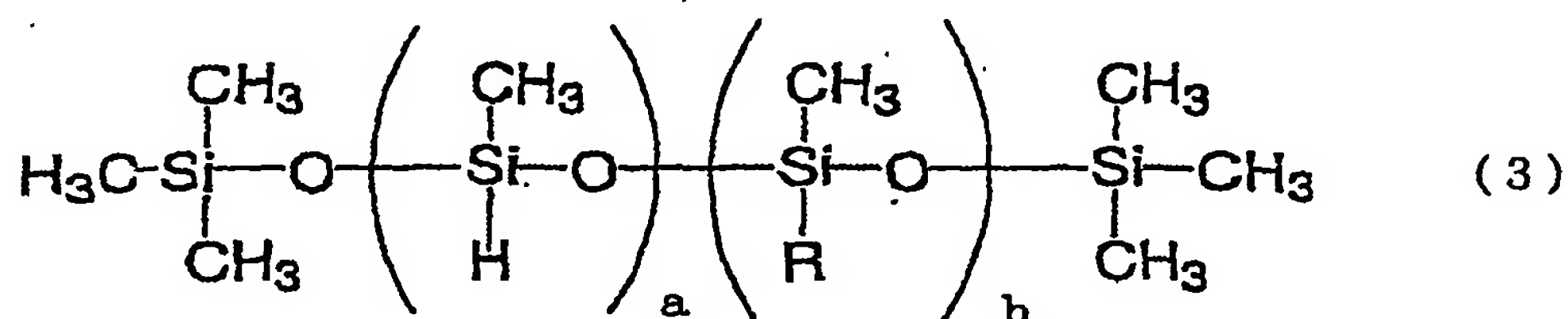
化合物（B）は、分子中に1～10個のヒドロシリル基を有する化合物である。ヒドロシリル基とはSi-H結合を有する基を意味する。本発明においては、一つのケイ素原子（Si）に水素原子（H）が2個結合している場合は、ヒドロシリル基が2個あるとみなす。化合物（B）の、ヒドロシリル基以外の化学構造は特に限定はない。発生水素量によって測定されるSiH基価から算出される化合物（B）の数平均分子量は、好ましくは400～3000であり、より好ましくは500～1000である。数平均分子量が低すぎると加熱硬化時に揮発し易く、硬化物が得難くなる傾向にあり、高すぎると硬化速度が遅くなる傾向にある。

一分子の化合物（B）に含まれるヒドロシリル基の個数は、1～10個であり、好ましくは2～8個である。化合物（B）が2個以上のヒドロシリル基を有していれば、硬化の際に複数の重合体（A）を架橋することができ、得られる粘着シートが好ましい凝集力を発現し、その粘着シートを皮膚へ貼付して剥離した時に糊残り等が起こり難くなる。但し、ヒドロシリル基の数が多すぎると、架橋が密になりすぎて、得られる粘着シートの皮膚への粘着力、タック感等の粘着特性が低下しやすく、さらには化合物（B）の安定性が悪くなり、そのうえ硬化後に多量のヒドロシリル基が硬化物中に残存して皮膚を刺激したりボイドの原因となったりする。なお、架橋が密である程度は、重合体（A）の主鎖たるポリエーテル部同士が密である程度に影響を及ぼし、さらには粘着シート全体の透湿性にも影響を及ぼす。よって、

透湿性と粘着特性とのバランスを考慮して化合物（B）のヒドロシリル基の数を選択すべきである。また化合物（B）は単独で用いてもよいし、2種類以上併用してもよい。化合物（B）は、重合体（A）と良好に相溶するものが好ましい。

原材料の入手のし易さや、重合体（A）への相溶性の点から、好適な化合物（B

- 5 ) として、有機基で変性されたオルガノハイドロジェンシロキサンが例示される。オルガノハイドロジェンシロキサンの典型例は、下記式（3）で表される化合物である。



- 式（3）の a の値が一分子あたりのヒドロシリル基の数に相当する。a + b の値は特に限定はないが好ましくは 2 ~ 50（より好ましくは 2 ~ 20）である。式中、R は主鎖に 2 ~ 20 個（好ましくは 4 ~ 12）の炭素原子をもつ炭化水素基であり、具体的には後述の有機化合物（アリル化合物）の二重結合を開裂してなる 1 価の残基である。式（3）の化合物は、未変性のメチルハイドロジェンシリコーンを変性して炭化水素基 R を導入することにより得ることができる。未変性のメチルハイドロジェンシリコーンとは、式（3）において R が全て H である化合物に相当し、株式会社シーエムシー発行（1990. 1. 31）の「シリコーンの市場展望—メーカー戦略と応用展開—」にも記載されているように、各種変性シリコーンの原料として用いられている。R の導入のための有機化合物（アリル化合物）としては、α-オレフィン、スチレン、α-メチルスチレン、アリルアルキルエーテル、アリルアルキルエステル、アリルフエニルエーテル、アリルフエニルエステル等が挙げられる。変性のために加える上述の有機化合物の量によって、変性された分子がもつヒドロシリル基の数を調節することができる（実施例参照）。

粘着剤層を形成するための粘着剤組成物における重合体（A）と化合物（B）の量の比は、重合体（A）に由来するアルケニル基の総量に対する、化合物（B）に

由来するヒドロシリル基の総量によって表現される。粘着剤組成物中のアルケニル基の総量  $1\text{ mol}$  あたりのヒドロシリル基の総量の多寡によって、硬化後の架橋密度の高低がきまる。適度な粘着性と糊残りの少なさ等とのバランスを考慮すると、アルケニル基の総量  $1\text{ mol}$  あたりのヒドロシリル基の総量は、好ましくは  $0.3 \sim 0.8\text{ mol}$  であり、より好ましくは  $0.4 \sim 0.7\text{ mol}$  である。

触媒 (C)、すなわち、ヒドロシリル化触媒は特に限定されず、ヒドロシリル化反応を促進するものであれば任意のものを使用できる。具体的には、塩化白金酸、白金-ビニルシロキサン錯体 (例えば、白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体や白金-1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン錯体)、白金-オレフィン錯体 (例えば、 $\text{Pt}_x (\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_y$ 、 $\text{Pt} [(\text{MeViSiO})_4]_z$  (但し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  は正の整数を示す)) 等が例示される。これらのうちでも、触媒の活性の点からは、強酸の共役塩基を配位子として含まない白金錯体触媒が好ましく、白金-ビニルシロキサン錯体がより好ましく、白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体または白金-1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン錯体が特に好ましい。

触媒 (C) の量は特に制限はなく、粘着剤組成物中の重合体 (A) のアルケニル基  $1\text{ mol}$  に対して、好ましくは  $10^{-8} \sim 10^{-1}\text{ mol}$  であり、より好ましくは  $10^{-6} \sim 10^{-3}\text{ mol}$  である。上記範囲内であれば、適切な硬化速度、安定な硬化性、必要なポットライフの確保等が達成し易くなる。

粘着剤組成物は、上記 (A) ~ (C) の以外の成分を含んでいてもよい。それらの成分としては、粘着付与剤、接着付与剤、化合物 (B) のための貯蔵安定剤、さらにその他の成分が挙げられる。

粘着付与剤、接着付与剤としては、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、キシレンフェノール樹脂、シクロペンタジエーン-フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、フェノール-変性石油樹脂、ロジンエステル樹脂、低分子量ポリスチレン系樹脂、テルペン樹脂などが挙げられる。粘着特性を良好に

するためにこれらを用いる場合には、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これら粘着付与剤、接着付与剤を用いる場合の使用量は、重合体（A）と化合物（B）の合計量100重量部に対して、好ましくは10～100重量部、より好ましくは15～50重量部である。使用量が多すぎると、粘着剤層の透湿性が低下するので好ましくない。

化合物（B）のための貯蔵安定剤としては、不飽和結合をもつ脂肪族化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、錫化合物、有機過酸化物などが例示され、それらは粘着剤組成物のポットライフを向上させる効果がある。

粘着剤層を形成するための粘着剤組成物には、粘着剤層の耐水性、耐汗性、吸水性などの向上のための水溶性有機ポリマーや吸水性ポリマーを添加してもよいし、さらにその他可塑剤、軟化剤、充填剤、顔料、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、抗菌剤などを配合してもよい。このとき有機溶剤は使用しないことが好ましいが、その使用を否定するものではない。

本発明の粘着シートにおける粘着剤層は、上述した粘着剤組成物を硬化して得られる。ここで、硬化とは、加熱により重合体（A）と化合物（B）とでヒドロシリル化反応を行わせることをいう。硬化条件としては、40～180℃で1～60分間放置することが例示される。硬化をより完全にしたい場合には、さらに40～80℃にて数日間放置しておいてもよい。硬化の程度は、粘着剤層に占めるトルエン不溶成分の割合（重量％）で表現することができる。トルエン不溶成分とは、トルエンに7日間浸しても溶けない成分をいい、上記割合を求める具体的実験手順は以下の実施例で述べる。好ましくは、粘着剤層に占めるトルエン不溶成分の割合は10～50重量％である。この範囲であれば、粘着剤組成物が、完全に硬化しているか否かに関わらず、いわゆる凝集破壊が起きにくくなる。ここで凝集破壊とは、得られる粘着シートを皮膚に貼付して次いで剥離した際に、皮膚に粘着剤が残留することである。トルエン不溶成分の量は、上述した重合体（A）と化合物（B）との量の比（アルケニル基の総量とヒドロシリル基の総量との比）や、硬化条件によって制御し得る。

硬化の際の粘度は、好ましくは10～1000 Pa・sである。この粘度は（A



）～（C）成分の量の比や上述した化合物（B）のための貯蔵安定剤の種類・量によって制御し得る。この粘度を上昇させる手段としては以下のことが例示される。

- ・粘着剤組成物を塗工する際の温度を下げる。
- ・重合体（A）に少量の化合物（B）を加え、プレゲル化させる。

5 本発明の粘着シートに用いる支持体は、硬化前の粘着剤組成物を保持し得るものであれば特に限定はない。支持体の材料としては、ポリエーテルウレタン等のウレタン系ポリマー、ポリエーテルアミド等のアミド系ポリマー、ポリアクリレート等のアクリル系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のオレフィン系ポリマー、ポリエーテルポリエステル等のエステル系ポリマー等が例示される。支持体は、単層であっても複数の層からなる積層体でもよく、  
10 積層体の場合には、各層が同一材料からなるものでも、異なる種類の材料からなるものでもよい。皮膚貼付中に蒸れ等が生じないように、支持体の材料を、不織布、織布等の布、水蒸気透過性のポリマーシートから選択することが好ましい。同じ理由で、支持体を適宜穿孔してもよい。支持体の厚みは特に限定されず、目的や用途  
15 に応じて適宜選択することができ、10～5000 $\mu\text{m}$ が例示される。なお本発明の粘着シートとは、略板状のものを広く包含し、所謂「シート」のみならず、「フィルム」と称し得るものも含む。

支持体へ粘着剤層を形成する方法は特に限定されず、例えば、支持体の一方の面に粘着剤組成物を塗工した後に上述の条件で硬化させる方法や、予め離型剤を塗ったシート（剥離シート）に粘着剤組成物を塗工して硬化した後に支持体を貼りあわせる方法が挙げられる。離型剤としてはシリコン系、オレフィン系、フッ素系等の各種離型剤が公知であり、適宜使用することができる。中でも、コストや剥離性確保の面からオレフィン系や無溶剤付加硬化型シリコン系の離型剤が好ましい。

粘着剤層の厚さは特に限定なく、例えば10～5000 $\mu\text{m}$ でもよい。

25 本発明の皮膚貼付用の粘着シートは、人体の皮膚（背中）に貼付し、6時間後に300mm/分の剥離速度、180度の剥離角度で剥離した時の引張り応力が、好ましくは0.3～3.0N/20mmであり、より好ましくは0.6～1.5N/20mmであり、かつ、剥離した時の角質剥離面積率は、好ましくは30%以下、

より好ましくは0～10%である。皮膚から剥離した時の引張り応力がかかる範囲内であれば、十分な皮膚粘着力を有し、かつ、皮膚への損傷を与えずに剥離することができ、さらに、繰り返し貼付しても十分な粘着力を呈する。上記引張り応力の値を向上させるための指針としては、粘着剤の架橋間分子量 (molecular weight between crosslinks) を大きくしたり、架橋密度を低下させたり、粘着シート全体の透湿度を高めたりすること等が挙げられ、これらの逆の指針は、上記引張り応力の値を下げるための指針となる。また、上記角質剥離面積率の値を下げるための指針としては、粘着シート全体の透湿度を高めたり、架橋密度を大きくすること等が挙げられる。

- 10 本発明の皮膚貼付用の粘着シートの、粘着剤層の厚み換算50 $\mu$ m、温度40℃、相対湿度30%の条件下で測定した時の透湿度は、好ましくは800g/m<sup>2</sup>・24時間以上であり、より好ましくは800～3000g/m<sup>2</sup>・24時間である。粘着シート全体の透湿度がこの範囲にあれば、皮膚に長時間貼付しても蒸れやかぶれを防ぐことができる。この透湿度の具体的な測定手順は後述する。粘着シートの透湿度は、支持体の材質・構造等にも、当然、依存するが、上述した粘着剤組成物の使用により、上記好ましい透湿度を得ることができる支持体の選択の幅が広がる。粘着シートの透湿度を向上させるための指針としては、粘着剤の架橋密度を高めたり、重合体(A)中のポリエーテルユニットの割合を大きくすること等が挙げられる。

- 20 「皮膚貼付用の」粘着シートは、病気、怪我の治療、予防、健康状態の診断、皮膚面へのカテーテル等の固定等のために皮膚に貼付されるシート全般を意味する。当該粘着シートはさらに薬効成分を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。そのような皮膚貼付用の粘着シートの具体例としては、サージカルテープや絆創膏、創傷治癒用のフィルムドレッシング材、スポーツテープあるいは心電図測定用の電極固定用ベース材等が挙げられるがこれらに限られない。

## 25 実施例

以下、具体的な実施例を示すことで、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲内で種々の応用が可能である。

## (重合体A-1の合成)

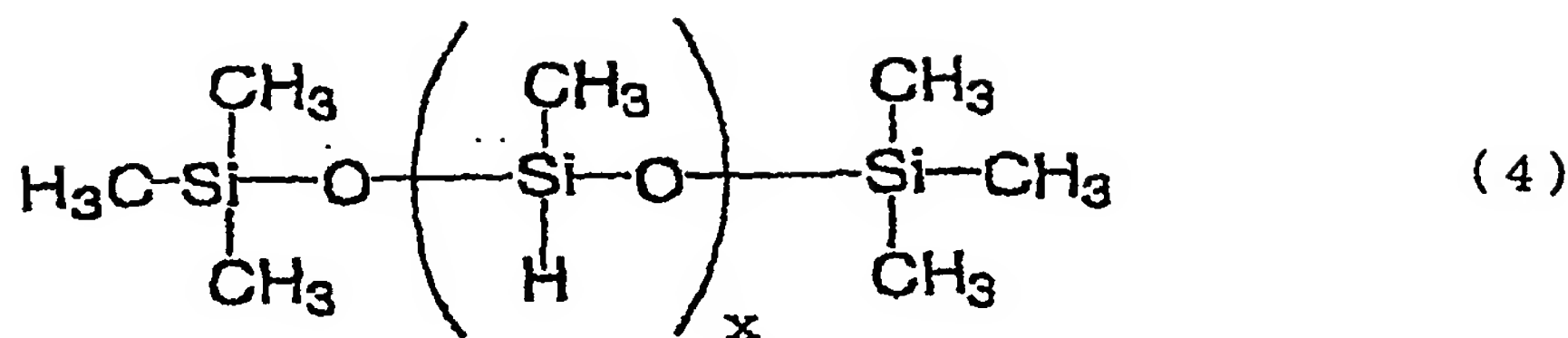
複合金属シアン化物錯体（亜鉛ヘキサシアノコバルテート）と苛性アルカリとを触媒に用いた重合により、数平均分子量が3000のオキシプロピレン重合体グリコールを得た。そのオキシプロピレン重合体グリコールを開始剤として、プロピレンオキシドを重合してオキシプロピレン重合体を得た。このオキシプロピレン重合体  
5 体を、特開平5-117521号公報の合成例1の方法に供して、数平均分子量28000の重合物を得た。この重合物に対して、ナトリウムメチラートの28%メタノール溶液と塩化アリルを使用して末端をアリル基に変換した後、脱塩精製して、1分子中に概ね2個の末端アリル基を有するポリオキシアルキレン重合体（重合体  
10 A-1）を得た。得られた重合体の末端アリル基量は0.12 mmol/gであった。

## (重合体A-2の合成)

特開平5-117521号公報、比較合成例1の方法に準じて苛性アルカリを触媒に用いた重合により、数平均分子量が3000のオキシプロピレン重合体グリ  
15 コールを得た。このオキシプロピレン重合体グリコールとアルカリとジハロメタンとを、分子鎖延長反応に供し、さらに、塩化アリルにより末端をアリル基に変換した後、脱塩精製することで重合体A-2を得た。この重合体の、GPCによる数平均分子量は13800であり、1分子中に有する末端アリル基は概ね2個であった。重合体A-2の重量あたりの末端アリル基量は0.24 mmol/gであった。

## 20 (化合物B-1の合成)

下記式(4)で表されるメチルハイドロジェンシリコーン（式中、xの平均は5である）に白金触媒存在下、全ヒドロシリル基量の0.6当量の $\alpha$ -メチルスチレンを添加し、1分子中に平均2個のヒドロシリル基を有する化合物（化合物B-1）を得た。この化合物のヒドロシリル基含有量は2.5 mmol/gであった。



## (化合物B-2の合成)

式(4)で表されるメチルハイドロジェンシリコーン(式中、 $x$ の平均は5である)に白金触媒存在下、全ヒドロシリル基量の0.4当量の $\alpha$ -メチルスチレンを  
5 添加し、1分子中に平均3個のヒドロシリル基を有する化合物(化合物B-2)を得た。この化合物のヒドロシリル基含有量は4.1 mmol/gであった。

## (化合物B-3の合成)

式(4)で表されるメチルハイドロジェンシリコーン(式中、 $x$ の平均は10である)に白金触媒存在下、全ヒドロシリル基量の0.5当量の $\alpha$ -メチルスチレン  
10 を添加し、1分子中に平均5個のヒドロシリル基を有する化合物(化合物B-3)を得た。この化合物のヒドロシリル基含有量は4.2 mmol/gであった。

## (実施例1~12)

所定量の重合体A-1またはA-2に、所定量の化合物B-1、B-2またはB-3を加えて(これらの組合わせ、量は表1参照)、ヒドロシリル化触媒である白  
15 金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体(3重量%白金イソプロパノール溶液) 100  $\mu$ l、マレイン酸ジメチル 23 mgを十分に混合して粘着剤組成物を得た。この粘着剤組成物を、シリコーン剥離処理を施した剥離紙の処理面上に、硬化後の厚みが50  $\mu$ mになるように室温下で塗工して、1  
30℃で3分間硬化させて粘着剤層を形成した。次に硬化した粘着剤層の上に、支  
20 持体としてポリエステル系不織布(坪量35 g/m<sup>2</sup>)を120℃で5 kg/cm<sup>2</sup>、速度2 m/minの条件にてラミネートした。このようにして、粘着シートを作製した。

## (比較例1)

アクリル酸イソノニル 65部、アクリル酸2-メトキシエチル 30部、アクリル



酸 5 部を共重合させて得られたアクリル共重合体 1 0 0 部をトルエン 2 0 0 部中に溶解させて均一な医療用粘着剤の溶液を作製した。この溶液を剥離処理を施した剥離シートの剥離処理面に乾燥後の厚みが 5 0  $\mu$  m になるように塗工して、1 1 0 °C、3 分の条件で乾燥させたのち、支持体である不織布（上記実施例のものと同じ）に転写して粘着シートを得た。

表 1

	重合体 (A) (種類, g)	化合物 (B) (種類, g)	SiH 基 / アリル基 (モル比)	粘着付与 樹脂 (g)
実施例 1	A-1, 100	B-1, 2.4	0.5	0
実施例 2	A-1, 100	B-1, 2.9	0.6	0
実施例 3	A-1, 100	B-1, 3.4	0.7	20
実施例 4	A-1, 100	B-2, 1.5	0.5	0
実施例 5	A-1, 100	B-2, 1.8	0.6	0
実施例 6	A-1, 100	B-2, 2.1	0.7	20
実施例 7	A-1, 100	B-3, 1.4	0.5	0
実施例 8	A-1, 100	B-3, 1.7	0.6	0
実施例 9	A-1, 100	B-3, 2.0	0.7	20
実施例 10	A-2, 100	B-1, 4.9	0.5	40
実施例 11	A-2, 100	B-2, 3.0	0.5	40
実施例 12	A-2, 100	B-3, 2.9	0.5	40
比較例 1	(アクリル系)			

(粘着剤層中の溶媒（トルエン）不溶成分の割合)

各粘着シートから、粘着剤を 0.5 g 採取し、重量 ( $W_1$ ) を正確に量った。次にそのサンプルをトルエン 5 0 g 中に常温で 7 日間抽出し、その残渣（トルエン不溶分）をポリテトラフルオロエチレン製多孔質膜（平均孔径 0.2  $\mu$  m、日東電工（株）製、NTF 膜）で濾別し、乾燥させた。乾燥後の粘着剤の重量 ( $W_2$ ) を精秤して、次式により溶媒（トルエン）不溶分（重量%）を求めた。

$$\text{溶媒不溶分 (重量\%)} = (W_2 \times 100) / (W_1)$$

(皮膚粘着力 (引張り応力) )

幅 2 0 mm に切断した粘着シートをボランティア 5 人の背中に貼付し、重さ 1 k g のローラーを 1 往復させて圧着させた。6 時間経過後、粘着シートを引き剥がし

て、その際の剥離力（引張り応力）を測定した。引張り応力（N／20mm）は、  
（株）島津製作所製の引張試験機「オートグラフAGS-100D」を用い、室温  
23℃、相対湿度65%の条件の下、引張速度300mm／分、剥離角度180°  
で測定した。ボランティア5人の引張り応力の平均値を算出した。また剥離後の粘  
5 着剤層の破壊形態が、凝集破壊または界面破壊のどちらかであることを、肉眼で観察  
した。

（透湿度）

内径40mm、高さ40mmの円筒状のガラス製容器に10mlの蒸留水を入れ、  
この容器の開口に、直径50mmの円形に裁断した粘着シートを、粘着剤層を下向  
10 きにして貼付し、固定した。粘着シートを貼付した容器全体の重量（ $W_3$ ）を測定し  
た後、これを40℃、相対湿度30%の恒温恒湿器中に入れて、24時間放置した。  
24時間経過後の重量（ $W_4$ ）を測定し、以下の式により透湿度を算出した。

$$\text{透湿度 (g/m}^2 \cdot 24 \text{ h)} = (W_4 - W_3) / (0.02 \times 0.02 \times \pi)$$

（皮膚刺激性）

15 皮膚粘着力の測定において使用した、剥離後の粘着シートを用いて、角質剥離量  
の測定を行った。具体的には、ボランティアの背中から剥離したサンプルシートを、  
和光純薬工業（株）製の角質染色液（Gentian Violet 1%、Brilliant Green  
0.5%、蒸留水98.5%）に約30分浸漬して皮膚角質の染色を行った。その  
後、粘着シートを蒸留水で十分に洗浄した後、24時間乾燥させた。乾燥後の粘着  
20 シートの粘着剤層面を、マイクロスコープを用いて観察し、画像解析を行って、角  
質剥離面積率を求めた。角質損傷面積率はボランティア5人の平均値を求めた。

各粘着シートにおける、以上の測定結果を表2にまとめた。

表 2

	トルエン不溶 成分 (重量%)	透湿度 (g/m <sup>2</sup> ・24h)	皮膚粘着力 (破壊形態, N/20mm)	角質損傷 面積率 (%)
実施例 1	20	1000	界面, 1.3	10
実施例 2	25	900	界面, 1.1	10
実施例 3	30	1000	界面, 0.5	5
実施例 4	25	900	界面, 1.1	10
実施例 5	30	1000	界面, 0.5	10
実施例 6	35	1000	界面, 0.5	10
実施例 7	20	1500	界面, 0.5	5
実施例 8	25	1100	界面, 0.4	5
実施例 9	30	1000	界面, 0.4	5
実施例 10	25	1200	界面, 0.4	10
実施例 11	30	1200	界面, 0.4	10
実施例 12	30	1800	界面, 0.4	10
比較例 1	0	400	界面, 1.5	80

## 産業上の利用可能性

5 本発明の粘着シートは良好な粘着特性を発現する。すなわち、粘着成分として主  
ポリマー以外の粘着付与樹脂、軟化剤、吸水性樹脂等の添加成分を使用しなくても、  
またはそれらを低減しても、本発明の粘着シートは優れた接着性能を発揮する。本  
発明の粘着シートに用いる基材（支持体）は、透湿性を有するものから有さないも  
のまで用途に合わせて自由に選択することができる。

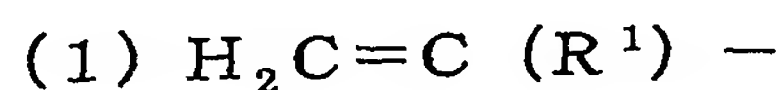
10 本出願は、日本で出願された特願 2003-347542 を基礎としており、そ  
の内容は本明細書に全て包含される。

## 請求の範囲

1. 支持体と、前記支持体に積層してなる粘着剤層とを有し、

粘着剤層は、末端に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリエーテル系重合体(A)、分子中に1～10個のヒドロシリル基を有する化合物(B)およびヒドロシリル化触媒(C)を含有する粘着剤組成物を硬化してなるものである、皮膚貼付用の粘着シート。

2. 重合体(A)が下記式(1)または(2)で表されるアルケニル基を有するポリエーテル系重合体であり、



(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子または1～10個の炭素原子を有する炭化水素基である)、

触媒(C)が強酸の共役塩基を配位子として含まない白金錯体である、

請求の範囲第1項の粘着シート。

3.  $\text{R}^1$ が水素原子またはメチル基である、請求の範囲第2項の粘着シート。

15 4. 上記白金錯体が白金-ビニルシロキサン錯体である、請求の範囲第2項または第3項の粘着シート。

5. 白金-ビニルシロキサン錯体が、白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体または白金-1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン錯体である、請求の範囲第4項  
20 の粘着シート。

6. 重合体(A)の主鎖がポリオキシプロピレン骨格を有する、請求の範囲第1項～第5項のいずれかの粘着シート。

7. サイズ排除クロマトグラフィーで測定される重合体(A)のポリスチレン換算数平均分子量が3000～50000である、請求の範囲第1項～第6項のいずれ  
25 かの粘着シート。

8. 粘着剤層に占めるトルエン不溶成分の割合が10～50重量%である、請求の範囲第1項～第7項のいずれかの粘着シート。

9. 粘着剤層の厚み換算50 $\mu\text{m}$ 、温度40℃、相対湿度30%の条件下で測定さ



れる透湿度が、 $800\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ 時間}$ 以上である、請求の範囲第1項～第8項のいずれかの粘着シート。